

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-164664

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 4 1 M 5/00

識別記号

B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-311902

(22) 出願日 平成6年(1994)12月15日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 関口 英樹

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 小島 修

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 野口 隆志

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57) 【要約】

【目的】 地肌の耐黄変性、耐水性、耐オゾン性及び耐光性などの保存性に優れたインクジェット記録用シートを得ること。

【構成】 支持体上に設けたインク受理層組成物が、BET比表面積100m<sup>2</sup>/g以上の無機顔料とバインダー樹脂からなり、且つ該無機顔料が、比表面積の特定比率以上にシクロアミロースを固定化してなることを特徴とするインクジェット記録用シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にインク受理層を設けたインクジェット記録用シートにおいて、該インク受理層組成物が、主としてBETによる比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の無機顔料及びバインダー樹脂からなり、且つ該無機顔料が、比表面積の20%以上にシクロアミロースを固定化したものであることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】 シクロアミロースが、 $\beta$ -シクロアミロースであることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】 シクロアミロースが、マルトシル化変性されたシクロアミロースであることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】 シクロアミロースが、カチオン化変性されたシクロアミロースであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のインクジェット記録用シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水性インクを用いて記録するインクジェット記録用シートに関するものであり、さらに詳しくは、インクジェット記録用シートの経時による地肌の耐黄変性が良好で、且つ記録された画像や文字の耐水性、耐オゾン性及び耐光性などの保存性に優れたインクジェット記録用シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、ディフレーション方式、キャビティ方式、サーモジェット方式、バブルジェット方式、サーマルインクジェット方式、スリットジェット方式及びスパークジェット方式などに代表される種々の作動原理により、インクの微小液滴を飛翔させて紙などのインクジェット記録用シートに付着させ、画像・文字などの記録を行なうものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が高い、現像一定着が不要などの長所があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像などの記録装置として種々の用途において急速に普及している。さらに、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックなどの色素を各々含有させた多色インクを用いるインクジェット方式により形成された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録画像を得ることが可能である。また、作成部数が少なくて済む用途においては、銀塩写真による現像よりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【0003】このインクジェット記録方式で使用されるインクジェット記録用シートとしては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコート紙などの一般紙を用いることができるようにインクジェット記録装置、色素構

造やインク組成面などの分野で注力されてきた。しかしながら、高速化・高精細化或いはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、インクジェット記録用シートに対しても、より高度な特性が要求されるようになった。即ち、インクジェット記録用シートとしては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が速くて、印字ドットが重なった場合でもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくならないこと、インクドットの形状が真円に近く、且つ周辺が滑らかでぼやけないこと、白色度が高く、インクドットとのコントラストが大きいことなどの諸要求を満足させる必要があった。

【0004】従来、これらの条件を満足させるために、種々の無機顔料を、必要によりバインダー樹脂と共に紙表面に塗工し、或いは内填することが提案されており、例えば無機顔料として合成非晶質シリカまたはその塩、或いはこれらの混合物を用いること（特開昭57-157786号公報）や、多孔質のカチオン性水和アルミニウム酸化物を含有すること（特開昭60-232990号公報）などが提案されているが、これらの中でも、特に、特開昭60-204390号公報や特開平2-198889号公報などに記載されているような、BETによる比表面積の大きな合成非晶質シリカやカチオン性コロイド粒子であるカチオン性水和アルミニウム酸化物を含有する記録シートは、印字濃度が高く、インク吸収性及び発色性に優れるなどの利点を有している。

【0005】しかしながら、このような無機顔料を含有するインクジェット記録用シートにおいては、一般的にオゾン、光などによる色素の退色が進行しやすく、また、色素の定着性が劣るため、インクジェット記録用シート表面に水が付着したり、高湿度条件下での長期保存においては色素が滲み出しインクジェット記録用シートの品質を著しく損ねていた。

【0006】上記の問題点の中で、オゾン、光などによる色素の退色を改良する手段としては、例えば、特開昭57-87987号公報などに提案されているような、リタングステン酸、リンモリブデン酸などの特定金属酸化物や塩化第2クロムなどの特定金属塩化物を含有させたり、特開昭57-87988号公報などに提案されているような、フェニルサリチル酸などの特定構造を有する紫外線吸収剤を含有させることが提案されているものの、これらの添加剤を用いた場合にはインクジェット記録用シートの地肌を黄変させたり、色素の色相を変化させるなどの不都合が生ずるのみならず、耐オゾン性、耐光性の改良効果についても未だ改良する余地があった。

【0007】一方、水の付着や、高湿度条件下での長期保存における色素の滲みを防止するための手段としては、例えば、特開昭61-125878号公報、同61

—58788号公報及び同61-74880号公報などに提案されているような特定の構造を有するカチオン系定着剤を含有させることが提案されているものの、このようなカチオン系定着剤を用いた場合でも、インクジェット記録用シートの地肌を黄変させたり、また、カチオン系定着剤自身がオゾンや光に対する安定性に劣るため、色素の退色を助長する結果となった。

【0008】上記の地肌の黄変化とは、例えば、インクジェット記録用シートをクリアファイルに入れ保管したり、インク受理層表面に粘着テープを添付するなどした場合に著しく発生する。この原因は定かではないが、ポリエチレンやポリプロピレンなどのファイル、テープの粘着剤、糊、ゴムなどに含有される酸化防止剤が、インク受理層中の無機顔料に移行して吸着され、インクジェット記録用シート上で酸化されるためであると推測される。ポリエチレンやポリプロピレンなどには、ブチルヒドロキシトルエンなどの分子内にフェノール基を有する酸化防止剤を多量に練り混んでいるものが多く、これらのフェノール系酸化防止剤が酸化され、キノン構造をとると黄変化することはよく知られている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、インクジェット記録用シートの経時による地肌の耐黄変性が良好で、且つ記録された画像や文字の耐水性、耐オゾン性及び耐光性などの保存性に優れたインクジェット記録用シートを得ることにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、インクジェット記録用シートにおける上記の問題について鋭意検討を重ねた結果、インク中に含有される色素がシクロアミロースに包接されることを見いだした。さらに、シクロアミロースによって包接された色素はオゾン及び光から保護されるため、色素の退色が抑制されることを見いだした。

【0011】また、無機顔料を用いたインクジェット記録用シートにおける色素の退色及びインクジェット記録用シートの黄変化が、無機顔料の固体酸点により助長されることを確認したため、無機顔料の特徴である濡れ性を損なうことなく、固体酸点を排除できれば色素の退色及びインクジェット記録用シートの地肌の黄変化が改善されることが判明した。

【0012】一方、色素の定着性については、色素をシクロアミロースにて包接したのみでは、色素がシクロアミロースとともに滲み出してしまうことから、シクロアミロースをインクジェット記録用シートに固定化する必要がある、上記の結果を踏まえ、シクロアミロースをインク受理層中の無機顔料の表面に固定化することで、オゾン、光による色素の退色、色素の定着性及びインクジェット記録用シートの地肌の黄変化を同時に改良できることを見いだした。

【0013】すなわち、本発明におけるインクジェット記録用シートは、支持体上にインク受理層を設けたインクジェット記録用シートにおいて、該インク受理層組成物が、主としてBETによる比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の無機顔料及びバインダー樹脂からなり、且つ該無機顔料が、比表面積の20%以上にシクロアミロースを固定化したものであることを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【0014】好ましくはシクロアミロースが、 $\beta$ -シクロアミロースであることを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【0015】また、好ましくはシクロアミロースが、マルトシル化変性されたシクロアミロースであることを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【0016】さらに好ましくはシクロアミロースが、カチオン化変性されたシクロアミロースであることを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【0017】以下、本発明のインクジェット記録用シートを詳細に説明する。本発明における、シクロアミロースとは、環状オリゴ糖に属する6~12個のグルコース分子が $\alpha$ -1, 4-グルコシド結合で環状に連なった非還元性のマルトオリゴ糖であり、バチルス(Bacillus)属の微生物などが生産するシクロアミロース生成酵素であるサイクロデキストリングルカノトランスフェラーゼを作用させることにより得られるものである。デンプンからの主な生成物は、グルコース6、7及び8個からなる $\alpha$ -、 $\beta$ -及び $\gamma$ -シクロアミロース(別名： $\alpha$ -サイクロデキストリン、 $\beta$ -サイクロデキストリン、 $\gamma$ -サイクロデキストリン)であり、各々の分子量は、973、1135、1297であり、また、各々のグルコース環の内径は、5~6オングストローム、7~8オングストローム、9~10オングストロームである。シクロアミロースは親水性の強いグルコース単位から成るものの、グルコース環内は、 $\alpha$ -1, 4結合及びC-H基に起因した高電子密度な疎水性であるため、グルコース環の大きさに適合した有機化合物を包接することができる。

【0018】本発明において、好適に用いることのできるシクロアミロースは、 $\beta$ -シクロアミロースであり、 $\alpha$ -及び $\gamma$ -シクロアミロースに比べ、色素の包接効率が良好で色素の退色を効率良く防止することができる。上記したように、シクロアミロースの内径は5~10オングストローム程度であり、一般的なインクジェット記録用インクに用いられている色素全体をゲストとして包接することは不可能であるから、耐オゾン性、耐光性の改良効果の発現機構は定かではないが、色素分子中の、例えば、フェニル基とそれに付加されたジアルキルアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子などの助色団やN=N、C=Nなどの発色団などのオゾンや光に攻撃される部位を部分的に包接しているためと推測される。

【0019】本発明に用いられるシクロアミロースは、各種溶媒への溶解度を高めるために、適宜変性されていてもかまわない。具体的には、ヒドロキシエチル化（65～100g/100ml、25℃水）、ヒドロキシプロピル化（50g/100ml、25℃水）及びマルトースをプルナーゼ酵素で結合させるマルトシル化（150g/100ml、25℃水）などが挙げられ、未変性 $\alpha$ -シクロアミロース（14.5g/100ml、25℃水）、 $\beta$ -シクロアミロース（1.85g/100ml、25℃水）、 $\gamma$ -シクロアミロース（23.2g/100ml、25℃水）の溶解度に比べ大幅に向上する。本発明において好適に用いることができる変性シクロアミロースとしては、特にマルトシル化変性されたシクロアミロースであり、無機顔料表面への固定化の際の反応率が他の変性シクロアミロースに比べ高く、その水中への溶解度の高さから、効率良く固定化を行うことができる。

【0020】本発明におけるシクロアミロースは、市販のものを好適に用いることができ、例えば、セルデックスA、セルデックスN、セルデックスP、セルデックスG、セルデックスCH-20、セルデックスCH-30、セルデックスCH-30H、セルデックスBA-100、セルデックスTB-50、セルデックスSL-20、セルデックスSH-20、セルデックスSH-20H、セルデックスSA-30、セルデックスSG-30（以上日本食品化工製）、 $\alpha$ -CD、 $\beta$ -CD、 $\gamma$ -CD、B-CD60、G1-CD、G1- $\alpha$ -CD、G1- $\beta$ -CD、G1- $\gamma$ -CD、G1、G1- $\alpha$ CD、G1、G1- $\beta$ -CD、G1、G1- $\gamma$ -CD、メチル $\beta$ -CD、ヒドロキシエチル $\beta$ -CD、ヒドロキシプロピル $\beta$ -CD、トリアセチル $\beta$ -CD、デキシパールKS-20、デキシパールK-50、デキシパールKM-50、デキシパールK-100、デキシパール $\alpha$ -100（塩水港精糖製）などを挙げることができる。

【0021】シクロアミロースをインクジェット記録用インクに応用した例として、特開平1-210477号公報を挙げることができるが、単に色素をシクロアミロースにて包接させたのみでは、印字後の色素の滲み出しを改良できず、無機顔料の固体酸点が存在している状態で、水溶性の紫外線吸収剤を併用しても耐オゾン性、耐光性の改良効果は十分に得られない。さらに、 $\beta$ -シクロアミロースの水に対する溶解度からすれば、従来公知であるようなインク中の色素濃度を包接色素で行うことは困難であり、インク物性にも著しい影響を与えるため好ましくない。あくまでも、本発明においては、インクジェット記録用シートのインク受理層中の無機顔料の表面にシクロアミロースを固定化することで、耐オゾン性、耐光性、色素の定着性及びインクジェット記録用シートの地肌の耐黄変性を同時に改良するものである。

【0022】本発明において、シクロアミロースの無機

顔料表面への固定化は、例えば、少なくとも片末端に脂環エポキシ基を有する有機シラン化合物を用いて行うことができる。該有機シラン化合物を用いた固定化は、有機シラン化合物のアルコキシシランと無機顔料表面の水酸基とを、湿式法、乾式法などにより反応させた後、シクロアミロースの飽和溶液中に上記の無機顔料を分散して、シクロアミロースを形成するグルコースの水酸基と無機顔料表面の脂環エポキシ基を反応させることにより行われる。

【0023】具体的には、ヘンシェルミキサーなどの攪拌機にて攪拌されている無機顔料中に、水と親水性有機溶剤の混合溶媒に溶解した有機シラン化合物を噴霧器などで徐々に添加して十分攪拌した後、所定温度にて乾燥を行って未反応の有機シラン化合物を飛散させ、さらに、メタノールなどの親水性有機溶剤にて洗浄、精製し、ノズルジェット乾燥機などにより再乾燥して片末端エポキシ基含有有機シラン化合物にて変性された無機顔料粉末を得る。

【0024】さらに、水と親水性有機溶剤の混合溶媒を用いたシクロアミロースの飽和溶液中に、上記の片末端エポキシ基含有有機シラン化合物にて変性された無機顔料及び触媒として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性化合物を添加し、所定温度まで加温後、所定時間反応させてから酸を添加して中和する。この溶液をノズルジェット乾燥機などにより乾燥した後、十分洗浄して未反応のシクロアミロースを除去し、再度乾燥して目的のシクロアミロース固定化シリカを得る。

【0025】ここで、混合溶媒における水は、シクロデキストリン及び触媒である塩基性化合物を系中に均一に溶解せしめるのに必須であるが、その量が多すぎると、副反応である片末端エポキシ基含有有機シラン化合物の加水分解が促進されるため好ましくない。好ましい水の量は有機シラン化合物及びシクロアミロース、各々に対して2～60倍重量部、より好ましくは5～50倍重量部である。

【0026】また、親水性有機溶媒とは、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール、アセトニトリル、アセトンなどを挙げることができ、その量は有機シラン化合物及びシクロアミロース、各々に対して1～60倍重量部、より好ましくは5～50倍重量部である。

【0027】片末端に脂環エポキシ基を有する有機シラン化合物としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリアセトキシシランなどを挙げることができる。このような有機シラン化合物は、市販のものを好適に用いることができ、例えば、A-187（日本ユニカー製）、KBM403（信越化学製）、SH6040（東レ・ダウコーニングシリコン製）、G-6720（チッソ

製)、GLYMO (Dinamit Nobel製)などが挙げられる。

【0028】触媒の塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、酢酸ナトリウムなどを挙げることができ、その添加量は、片末端エポキシ変性有機シラン化合物に対して0.05～1.5倍モル、より好ましくは0.1～0.5倍モルである。ここで、塩基性化合物の添加量が0.05倍モル未満であると、シクロアミロースの固定化反応が十分に進行せず、また、1.5倍モルを越える場合には、かえってシクロアミロース固定化反応が阻害され、さらに、中和時の副生成塩が多くなり、精製が困難となるため好ましくない。また、反応終了時に中和に用いる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸などが挙げられる。

【0029】上記の片末端エポキシ基含有有機シラン化合物にて変性した無機顔料の乾燥温度としては80～120℃の範囲が好ましく、より好ましくは100～110℃である。ここで、乾燥温度が80℃未満では未反応の有機シラン化合物の残留分が多く、また、120℃以上を越えると、反応した有機シラン化合物の分解が起こり、無機顔料が着色するために好ましくない。また、乾燥時間は少なくとも5時間以上とし、未反応の有機シラン化合物を十分飛散させることができる。

【0030】また、片末端エポキシ基含有有機シラン化合物にて変性された無機顔料へのシクロアミロースを固定化するための反応温度は5～70℃、より好ましくは40～60℃である。また、反応時間は少なくとも3時間以上とすることが好ましい。

【0031】本発明において、シクロアミロースの無機顔料の表面への固定化は、無機顔料のBETによる比表面積の20%以上、より好ましくは30%以上を占めることが好ましく、20%未満である場合には、色素の包接効果及び無機顔料の固体酸点の排除率が低く、従って、耐オゾン性、耐光性、色素の定着性及びインクジェット記録用シートの地肌の耐黄変性を十分に改良することが困難となる。

【0032】本発明に用いられるシクロアミロースが、カチオン化変性されたシクロアミロースであればさらに好ましい形態となる。シクロアミロースをカチオン化変性するためのカチオン化剤としては、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリドまたは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドを用いることが好ましく、シクロアミロースをカチオン化変性することで、色素の定着性がより強固なものとなるため、耐水性がさらに向上し、且つ耐オゾン性、耐光性もさらに改良される。

【0033】本発明における、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリドまたは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドを用いたシク

ロアミロースのカチオン化変性法は、例えば、特開昭58-210901号公報に提案されているシクロアミロースのカチオン化法を用いて行うことができ、水及び親水性有機溶媒の混合溶媒中において水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性触媒の存在下で行われるが、このカチオン化変性は、片末端エポキシ基含有有機シラン化合物にて変性された無機顔料にシクロアミロースを固定化する際に同時に行うこともでき、また、固定化した後に別途カチオン化変性を行うこともできる。

【0034】ここで、片末端エポキシ基含有有機シラン化合物にて変性された無機顔料へのシクロアミロースの固定化とシクロアミロースのカチオン化変性とを同時に行う方法としては、水と親水性有機溶剤の混合溶媒を用いたシクロアミロースの飽和溶液中に、片末端エポキシ基含有有機シラン化合物にて変性された無機顔料と共に、上記のカチオン化剤を添加し、さらに触媒として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性化合物を添加し、所定温度まで加温後、所定時間反応させてから酸を添加して中和する。この溶液をノズルジェット乾燥機などにより乾燥した後、十分洗浄して未反応のシクロアミロースを除去し、再度乾燥して目的のカチオン化変性シクロアミロース固定化シリカを得る。

【0035】上記のようなシクロアミロースのカチオン化変性を行う場合、カチオン化剤の添加量をシクロアミロース1モルに対して0.5～9倍モルとするが、その他の水及び親水性有機溶剤の添加量、塩基性化合物の種類及び添加量、酸の種類、反応温度、反応時間などの条件は、片末端エポキシ基含有有機シラン化合物にて変性された無機顔料へのシクロアミロースの固定化における反応条件と同一条件で行うことができる。

【0036】本発明のインクジェット記録用シートのインク受理層に含有する無機顔料として好ましいものは、BETによる比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であり、さらに好ましくは200m<sup>2</sup>/g以上の無機顔料である。このような比表面積の無機顔料を使用することにより、高い印字濃度及び優れたインク吸収性を発現させることができ、表面に固定化されたシクロアミロースがインク中の色素を十分に包接することが可能となる。無機顔料のBET比表面積が100m<sup>2</sup>/g未満であると、十分な印字濃度、インク吸収性及びシクロアミロースによる包接効果が得られない。

【0037】このような無機顔料としては、従来公知の白色顔料を1種以上を単独で、或いは混合して用いることができ、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライ

ト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

【0038】本発明におけるインクジェット記録用シートには、上記の無機顔料の中でも、特に合成非晶質シリカを用いることが好ましく、印画濃度、インク吸収性、印字画像の鮮鋭性などに優れるインクジェット記録用シートを得ることができる。このような合成非晶質シリカとは、例えば、特開昭57-157786号公報、同61-141584号公報、同61-230979号公報、同62-292476号公報などに記されているような、ケイ酸のゲル化により、 $\text{SiO}_2$ の三次元構造を形成させた、微多孔性、不定形微粒子であり、その代表的な物性値範囲としては、平均粒子径10nm~20 $\mu\text{m}$ 程度、ハンター白色度90以上、細孔径10~2000オングストローム程度を有する。

【0039】このような合成非晶質シリカは、市販のものを好適に用いることができ、例えば、ミズカシルP-526、ミズカシルP-801、ミズカシルNP-8、ミズカシルP-802、ミズカシルP-802Y、ミズカシルC-212、ミズカシルP-73、ミズカシルP-78A、ミズカシルP-78F、ミズカシルP-87、ミズカシルP-705、ミズカシルP-707、ミズカシルP-707D、ミズカシルP-709、ミズカシルC-402、ミズカシルC-484（以上水沢化学製）、トクシールU、トクシールUR、トクシールGU、トクシールAL-1、トクシールGU-N、トクシールN、トクシールNR、トクシールPR、ソーレックス、ファインシールE-50、ファインシールT-32、ファインシールX-37、ファインシールX-70、ファインシールRX-70、ファインシールA、ファインシールB（以上、徳山ソーダ製）、カープレックスFPS-101、カープレックスCS-7、カープレックス80、カープレックスXR、カープレックス67（以上、塩野義製薬製）、サイロイド63、サイロイド65、サイロイド66、サイロイド77、サイロイド74、サイロイド79、サイロイド404、サイロイド620、サイロイド800、サイロイド150、サイロイド244、サイロイド266（以上、富士シリシア化学製）などが挙げられる。

【0040】本発明におけるインク受理層には、上記のような無機顔料と併用して、カチオン性コロイド粒子を添加することもできる。ここでカチオン性コロイド粒子とは、水中に懸濁分散してコロイド状をなしているものであり、該粒子表面が正に帯電した粒子を指し、例えば、ペーマイト、擬ペーマイトなどのアルミナゾルやコロイダルアルミナ、或いは特公昭47-26959号公報に開示されているようにコロイド状シリカ粒子表面をアルミナコーティングした粒子などがあげられる。

【0041】本発明におけるインク受理層には、無機顔料同士及びインク受理層と支持体の接着性を向上させる

目的から、バインダー樹脂をインク受理層に含有することが出来る。好適に用いることのできるバインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビニルアルコールなど；無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス；アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体または共重合体、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体または共重合体などのアクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックス；或いはこれらの各種重合体のカルボキシル基などの官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂系などの水性接着剤；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラル、アルキッド樹脂などの合成樹脂系接着剤を一種以上、単独で或いは混合して用いることができる。この他、公知の天然、或いは合成樹脂バインダーを単独で或いは混合して用いることは特に限定されない。

【0042】バインダー樹脂の添加量としては、無機顔料100固形重量部に対して3~70重量部が好ましく、より好ましくは5~50重量部であり、3重量部未満ではインク受理層の塗層強度が不足し、また、70重量部を超えるとインクジェット記録装置の種類によってはインク吸収能が不足するため、インクが溢れ好ましくない。

【0043】さらに、その他の添加剤として、カチオン系染料定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤及び酸化防止剤などを適宜添加することもできる。

【0044】本発明における支持体としては、LBKP、NBKPなどの化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGPなどの機械パルプ、DIPなどの古紙パルプ、などの木材パルプと従来公知の顔料を主成分として、バインダー及びサイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙力増強剤などの各種添加剤を1種以上用いて混合し、長網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機などの各種装置で製造された原紙、さらに原紙に、澱粉、ポリビニルアルコールなどでのサイズプレスやアンカーコート層を設けた原紙や、それらの上にコート層を設けたアート紙、コート紙、キャストコート紙などの塗工紙も含まれる。この様な原紙及び塗工紙に、そのまま本発明に係る塗層を設

けても良いし、平坦化をコントロールする目的で、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダーなどのカレンダー装置を使用しても良い。また、支持体の坪量としては、通常40～300g/m<sup>2</sup>であるが、特に制限されるものではない。

【0045】本発明におけるインク受理層を支持体上に設ける方法としては、水またはアルコールなどの親水性有機溶剤、或いはこれらの混合溶媒を用いて、例えば、従来公知のエアーナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ゲートロールコーター、パーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレードコーター、ショートドエルブレードコーター、サイズプレスなどの各種装置により支持体上に塗工することができる。また、インク受理層の塗工後には、マシンカレンダー、TGカレンダー、スーパカレンダー、ソフトカレンダーなどのカレンダー装置を用いて平滑化処理を行うことができる。

【0046】本発明における、インク受理層の塗工量は特に制限はないが、1～30g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗工量が1g/m<sup>2</sup>未満であると十分な印字濃度及びインク吸収性が得られないため好ましくなく、塗工量が30g/m<sup>2</sup>を超えると記録シートのカール性が悪化するため好ましくない。また、インク受理層はある一定の塗工量を数回に分けて塗設する事も可能であり、光沢を付与する場合は、一度に該塗工量を塗設するよりも光沢が向上する。

【0047】また、インク受理層上に光沢発現層をキャストコーティング法により設けることにより、市販のキャストコート紙に匹敵する光沢感を得ることも可能である。

【0048】また、支持体を挟んだインク受理層の反対面には、カール適性を付与するために、バックコート層を塗設することも可能であり、その際の顔料としては、平板状顔料や加水ハロイサイトが好ましく、バックコートを設けない場合でも、フリューデックスなどの加湿器により水蒸気を噴射することでカール強制を行うこともできる。

【0049】本発明で云うインクとは、下記の色素、溶媒、その他の添加剤からなる記録液体であり、色素としては、発色性、鮮明性、安定性などが良好な、例えば、C.I.Direct Yellow 12、C.I.Direct Yellow 24、C.I.Direct Yellow 26、C.I.Direct Yellow 44、C.I.Direct Yellow 86、C.I.Direct Yellow 98、C.I.Direct Yellow 100、C.I.Direct Yellow 142、C.I.Direct red 1、C.I.Direct red 4、C.I.Direct red 17、C.I.Direct red 28、C.I.Direct red 83、C.I.Direct Orange 34、C.I.Direct Orange 39、C.I.Direct Orange 44、C.I.Direct Orange 46、C.I.Direct Orange 60、C.I.Direct Violet 47、C.I.Direct Violet 48、C.I.Direct Blue 6、C.I.Direct Blue 22、C.I.Direct Blue 25、C.I.Direct Blue 71、C.I.Direct Blue 86、C.I.Direct Blue 90、C.I.Direct Blue 106、C.I.Direct

Blue 199、C.I.Direct Black 17、C.I.Direct Black 19、C.I.Direct Black 32、C.I.Direct Black 51、C.I.Direct Black 62、C.I.Direct Black 71、C.I.Direct Black 108、C.I.Direct Black 146、C.I.Direct Black 154などの直接染料、C.I.Acid Yellow 11、C.I.Acid Yellow 17、C.I.Acid Yellow 23、C.I.Acid Yellow 25、C.I.Acid Yellow 29、C.I.Acid Yellow 42、C.I.Acid Yellow 49、C.I.Acid Yellow 61、C.I.Acid Yellow 71、C.I.Acid red 1、C.I.Acid red 6、C.I.Acid red 8、C.I.Acid red 32、C.I.Acid red 37、C.I.Acid red 51、C.I.Acid red 52、C.I.Acid red 80、C.I.Acid red 85、C.I.Acid red 87、C.I.Acid red 92、C.I.Acid red 94、C.I.Acid red 115、C.I.Acid red 180、C.I.Acid red 256、C.I.Acid red 317、C.I.Acid red 315、C.I.Acid Orange 7、C.I.Acid Orange 19、C.I.Acid Violet 49、C.I.Acid Blue 9、C.I.Acid Blue 22、C.I.Acid Blue 40、C.I.Acid Blue 59、C.I.Acid Blue 93、C.I.Acid Blue 102、C.I.Acid Blue 104、C.I.Acid Blue 113、C.I.Acid Blue 117、C.I.Acid Blue 120、C.I.Acid Blue 167、C.I.Acid Blue 229、C.I.Acid Blue 234、C.I.Acid Blue 254、C.I.Acid Black 2、C.I.Acid Black 7、C.I.Acid Black 24、C.I.Acid Black 26、C.I.Acid Black 31、C.I.Acid Black 52、C.I.Acid Black 63、C.I.Acid Black 112、C.I.Acid Black 118などの酸性染料、その他にも塩基性染料、反応性染料或は食品用色素などの水溶性染料を用いることができる。

【0050】インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2、6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレン基が2～6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。

【0051】上記の水溶性有機溶剤の中でも、特にジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0052】インク中に添加されるその他の添加剤としては、例えば、PH調節剤、金属封鎖剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤などが挙げられる。

#### 【0053】

【作用】本発明のインクジェット記録用シートは、支持体上のインク受理層中にBET比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の無機顔料とバインダー樹脂を含有し、且つ該無機顔料の比表面積の20%以上に脂環エポキシ基を片末端に有する有機シラン化合物を用いてシクロアミロースを固定化したものであるため、シクロアミロースが色素のオゾン、光に攻撃される部位を包接すること、及び無機顔料の固体酸点が減少していることと相まって色素の退色が著しく抑制され、且つ、水が付着したり、或いは高湿度条件下での長期保存後でも色素の滲み出しがなく、また、インクジェット記録用シートの経時での地肌黄変の改良されたインクジェット記録用シートが得られる。

#### 【0054】

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。また、実施例において示す「部」及び「%」は、特に明示しない限り重量部及び重量%を示す。

【0055】〔シクロアミロース固定化シリカの作製〕ヘンシェルミキサー中に、合成非晶質シリカ（徳山曹達製、ファインシールX37B、比表面積 $270\text{m}^2/\text{g}$ ）20gを入れて攪拌しながら、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A-187）5%水/エタノール混合溶液（水/エタノール=30/70）150mLを10分間かけて添加した。添加後、さらに10分間攪拌を続けた後、合成非晶質シリカを取り出し、100℃にて5時間乾燥した。得られたシリカ粉末をエタノールで十分洗浄し、未反応のγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを除去した後、再度乾燥を行った。このようにして得られた脂環エポキシ変性シ

〈インク受理層塗被組成物1〉

上記のシクロアミロース固定化シリカ

ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA117）

#### 【0059】実施例2

シクロアミロースによる変性率がシリカ比表面積の20.4%であるシクロアミロース固定化シリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例2のインクジェット記録用シートを得た。

#### 【0060】実施例3

シクロアミロースによる変性率がシリカ比表面積の40.9%であるシクロアミロース固定化シリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例3のインクジェット記録用シートを得た。

#### 【0061】実施例4

無機顔料として、BETによる比表面積が $109\text{m}^2/\text{g}$ である合成非晶質シリカ（シオノギ製薬製、カープレック

リカにおけるγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの被覆率を、シラノール基の減少率から算出したところ全比表面積の33.2%であった。

【0056】一方、40℃に加温した水/エタノール混合溶液（水/エタノール=50/50）100mL中に、α、β及びγ-シクロアミロースの混合白色粉末（塩水港精糖製、K-100、全シクロアミロース量98%中α-シクロアミロース70%）を溶解し飽和水溶液を調整した。次いで、このシクロアミロース飽和水溶液中に、上記の脂環エポキシ変性シリカ20g及び5%水酸化ナトリウム水溶液25gを添加した。水溶液を40℃に保持したまま6時間、スリーワンモーターにて攪拌を続けた後、5%塩酸にて中和し反応を終了させた。この混合溶液中のシクロアミロース固定化シリカをノズルジェット乾燥機により乾燥した後、十分水洗して未反応のシクロアミロースを除去し、再度乾燥を行った。このようにして得られたシクロアミロース固定化シリカにおけるシクロアミロースの反応率を、脂環エポキシ基の減少率から算出したところ88.4%であり、シクロアミロースによる変性率はシリカ比表面積の29.3%であった。

#### 【0057】実施例1

LBKP（濾水度400mLCSF）80部とNBKP（濾水度480mLCSF）20部から成る木材パルプ100部に対して、軽質炭酸カルシウム/重質炭酸カルシウム/タルクの比率が10/10/10の顔料20部、市販アルキルケテンダイマー0.10部、市販カチオン系アクリルアミド0.03部、市販カチオン化澱粉1.0部、硫酸バンド0.5部を調製後、長網抄紙機で抄造し、坪量90g/m<sup>2</sup>の支持体を得た。

【0058】次いで、この支持体上に下記配合のインク受理層塗被組成物1を、エアークリーフコートにより、乾燥塗布量8g/m<sup>2</sup>となるよう塗工、乾燥し、実施例1のインクジェット記録用シートを得た。

100部

20部

ス1120）を用い、上記の方法に従ってシクロアミロース固定化シリカ（シクロアミロースによる変性率は27.8%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例4のインクジェット記録用シートを得た。

#### 【0062】実施例5

無機顔料として、BETによる比表面積が $125\text{m}^2/\text{g}$ である合成非晶質シリカ（水澤化学製、P-526）を用い、上記の方法に従ってシクロアミロース固定化シリカ（シクロアミロースによる変性率は27.9%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例5のインクジェット記録用シートを得た。



## 【0063】実施例6

無機顔料として、BETによる比表面積が $180\text{m}^2/\text{g}$ である合成非晶質シリカ（水澤化学製、P-802）を用い、上記の方法に従ってシクロアミロース固定化シリカ（シクロアミロースによる変性率は28.0%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例6のインクジェット記録用シートを得た。

## 【0064】実施例7

シクロアミロースとして、 $\alpha$ -シクロアミロース粉末（塩水港精糖製、 $\alpha$ -100）を用い、上記の方法に従ってシクロアミロース固定化シリカ（ $\alpha$ -シクロアミロースによる変性率は28.8%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例7のインクジェット記録用シートを得た。

## 【0065】実施例8

シクロアミロースとして、 $\beta$ -シクロアミロース粉末（塩水港精糖製、 $\beta$ -100）を用い、上記の方法に従ってシクロアミロース固定化シリカ（ $\beta$ -シクロアミロースによる変性率は27.7%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例8のインクジェット記録用シートを得た。

## 【0066】実施例9

シクロアミロースとして、 $\gamma$ -シクロアミロース粉末（塩水港精糖製、 $\gamma$ -100）を用い、上記の方法に従ってシクロアミロース固定化シリカ（ $\gamma$ -シクロアミロースによる変性率は29.7%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例9のインクジェット記録用シートを得た。

## 【0067】実施例10

シクロアミロースとして、マルトシル化シクロアミロース粉末（塩水港精糖製、イソエリートP、 $\alpha:\beta:\gamma=6:3:1$ ）を用い、上記の方法に従ってシクロアミロース固定化シリカ（シクロアミロースによる変性率は26.6%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例10のインクジェット記録用シートを得た。

## 【0068】実施例11

シクロアミロースとして、マルトシル化シクロアミロース粉末（塩水港精糖製、イソエリート40P、 $\alpha:\beta:\gamma=3:4:1$ ）を用い、上記の方法に従ってシクロアミロース固定化シリカ（シクロアミロースによる変性率は28.1%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例11のインクジェット記録用シートを得た。

【0069】〔カチオン化シクロアミロース固定化シリカの作製〕 $40^\circ\text{C}$ に加温した水/エタノール混合溶液（水/エタノール=50/50）100mL中に、 $\alpha$ -シクロアミロースの白色粉末（塩水港精糖製、 $\alpha$ -100）を溶解し飽和水溶液を調整した。次いで、このシク

ロアミロース飽和溶液中に、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド（阪本薬品工業製、SY-GTA80）2g及び $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの被覆率が33.3%の脂環エポキシ変性シリカ18g及び5%水酸化ナトリウム水溶液25gを添加した。水溶液を $40^\circ\text{C}$ に保持したまま7時間、スリーワンモーターにて攪拌を続けた後、5%塩酸にて中和し反応を終了させた。この水溶液中のシクロアミロース固定化シリカをノズルジェット乾燥機により乾燥した後、水及びアセトンにて十分洗浄して未反応のシクロアミロース及びグリシジルトリメチルアンモニウムクロリドを除去し、再度乾燥を行った。このようにして得られたカチオン化シクロアミロース固定化シリカにおけるシクロアミロース変性率は、27.3%であり、また、窒素原子の含有量より算出したカチオン変性率は全シクロアミロース水酸基の5%であった。

## 【0070】実施例12

シクロアミロースとして、上記のカチオン化シクロアミロース固定化シリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例12のインクジェット記録用シートを得た。

## 【0071】実施例13

シクロアミロースとして、 $\beta$ -シクロアミロース粉末（塩水港精糖製、 $\alpha$ -100）を用い、上記の方法に従ってカチオン化シクロアミロース固定化シリカ（ $\beta$ -シクロアミロースによる変性率は27.8%、また、カチオン変性率は全シクロアミロース水酸基の4.6%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例13のインクジェット記録用シートを得た。

## 【0072】実施例14

シクロアミロースとして、 $\gamma$ -シクロアミロース粉末（塩水港精糖製、 $\gamma$ -100）を用い、上記の方法に従ってカチオン化シクロアミロース固定化シリカ（ $\gamma$ -シクロアミロースによる変性率は28.8%、また、カチオン変性率は全シクロアミロース水酸基の5.1%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例14のインクジェット記録用シートを得た。

## 【0073】実施例15

シクロアミロースとして、マルトシル化シクロアミロース粉末（塩水港精糖製、イソエリート40P、 $\alpha:\beta:\gamma=3:4:1$ ）を用い、上記の方法に従ってカチオン化シクロアミロース固定化シリカ（マルトシル化シクロアミロースによる変性率は28.8%、また、カチオン変性率は全シクロアミロース水酸基の6.1%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例15のインクジェット記録用シートを得た。

## 【0074】比較例1

合成非晶質シリカ（徳山曹達製、ファインシールX37B、比表面積270m<sup>2</sup>/g）をそのまま用いた以外は実施例1と同様にして作製し、比較例1のインクジェット記録用シートを得た。

#### 【0075】比較例2

シクロアミロースによる変性率がシリカ比表面積の5.6%であるシクロアミロース固定化シリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例2のインクジェット記録用シートを得た。

#### 【0076】比較例3

シクロアミロースによる変性率がシリカ比表面積の15.5%であるシクロアミロース固定化シリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、実施例3のインクジェット記録用シートを得た。

#### 【0077】比較例4

無機顔料として、BETによる比表面積が55m<sup>2</sup>/gである合成非晶質シリカ（水澤化学製、P-527）を用

（インク受理層塗被組成物2）

合成非晶質シリカ（徳山曹達製、ファインシールX37B）

ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA117）

β-シクロアミロース（塩水港精糖製、γ-100）

100部

20部

10部

#### 【0080】比較例7

下記配合のインク受理層塗被組成物3を用いた以外は実

（インク受理層塗被組成物3）

合成非晶質シリカ（徳山曹達製、ファインシールX37B）

ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA117）

マントシ化シクロアミロース（塩水港精糖製、イソエリートP）

100部

20部

10部

【0081】〔カチオン化シクロアミロースの作製〕40℃に加熱した水／エタノール混合溶液（水／エタノール＝50／50）100mL中に、α-シクロアミロースの白色粉末（塩水港精糖製、α-100）を溶解し飽和水溶液を調整した。次いで、このシクロアミロース飽和水溶液中に、グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド（阪本薬品工業製、SY-GTA80）2g及び5%水酸化ナトリウム水溶液25gを添加した。水溶液を40℃に保持したまま5時間、スリーワンモーターにて攪拌を続けた後、5%塩酸にて中和し反応を終了させた。

（インク受理層塗被組成物4）

合成非晶質シリカ（徳山曹達製、ファインシールX37B）

ポリビニルアルコール（クラレ製、PVA117）

上記のカチオン化シクロアミロース

100部

20部

10部

#### 【0083】比較例9

シクロアミロースとして、マントシ化シクロアミロース粉末（塩水港精糖製、イソエリート40P、α：β：γ＝3：4：1）を用い、上記の方法に従ってカチオン化シクロアミロース（カチオン変性率は全シクロアミロース水酸基の6.3%）を作製した。このカチオン化シクロアミロースを用いた以外は比較例8と同様にして作製し、比較例9のインクジェット記録用シートを得た。

【0084】実施例1～15及び比較例1～9の評価は

い、上記の方法に従ってシクロアミロース固定化シリカ（シクロアミロースによる変性率は27.5%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、比較例4のインクジェット記録用シートを得た。

#### 【0078】比較例5

無機顔料として、BETによる比表面積が30m<sup>2</sup>/gである合成非晶質シリカ（水澤化学製、P-603）を用い、上記の方法に従ってシクロアミロース固定化シリカ（シクロアミロースによる変性率は27.3%）を作製した。このシリカを用いた以外は実施例1と同様にして作製し、比較例5のインクジェット記録用シートを得た。

#### 【0079】比較例6

下記配合のインク受理層塗被組成物2を用いた以外は実施例1と同様にして作製し、比較例6のインクジェット記録用シートを得た。

実施例1と同様にして作製し、比較例7のインクジェット記録用シートを得た。

この水溶液中のカチオン化シクロアミロースをノズルジェット乾燥機により乾燥した後、アセトンにて十分洗浄して未反応のグリシジルトリメチルアンモニウムクロリドを除去し、再度乾燥を行った。このようにして得られたカチオン化シクロアミロースにおけるカチオン変性率は全シクロアミロース水酸基の6.8%であった。

#### 【0082】比較例8

下記配合のインク受理層塗被組成物4を用いた以外は実施例1と同様にして作製し、比較例8のインクジェット記録用シートを得た。

以下に示す方法により行い、評価結果をまとめて表1に示した。

【0085】〈インクジェット記録用シート地肌の耐黄変性〉BHTを1.0重量%含有するポリプロピレン製プラスチックファイル袋（A4サイズ）の片面中央を5cm×5cmの正方形に切って、各インクジェット記録用シートのインク受理層表面が穴のあいているファイル面に当たるようにファイル袋の中に入れて、20℃、65%RHの環境下に2ヶ月放置処理前後のインク受理層

の  $L^*a^*b^*$  (CIE1976) を色彩色差計、ミノルタ製 CR-100 で測定した。地肌の黄変化の程度は、処理前後の  $b^*$  の差 ( $\Delta b^*$ ) で表すことができ、この数値が小さい程、黄変化が少ないことを示す。インクジェットプリンター (MJ-700V2C、EPSON 製) により、ブラックインクでベタ印字を行い、

【0086】〈耐水性〉各インクジェット記録用シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でマゼンタイnkのベタ印字を行った。

これらを20℃の流水に30分間浸漬した後のインクの 10  
 滲み程度を目視評価した。

◎：全く滲みが見られない。

○：若干、エッジ部分に滲みが見られる。

△：滲みが大きく、且つ濃度の低下が認識できる。

×：滲み及び濃度の低下が激しい。

【0087】また、浸漬前後の印字部の光学濃度をマクベスRD-919にて測定し、下記式1からマゼンタインクの残存率Dを算出した。

【0088】

【数 1】  $D = D_2 / D_1 \times 100$

ここで、 $D_1$ は流水浸漬前の光学濃度、 $D_2$ は流水浸漬後の光学濃度である。

【0089】〈耐オゾン性〉各インクジェット記録用シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でマゼンタインクのベタ印字を行った。これらのインクジェット記録用シートを、オゾン導入口及び排出口の付いたガラス容器中に入れ、三菱電機製オゾナイザOS-1にて発生させたオゾンをも15分間連続して導入した。この時のオゾン濃度は約80ppmであった。これらのインクジェット記録用シートのオゾン処理前後のマゼンタインク色の色差を測定した。色差は、 $L^*a^*b^*$ （CIE1976）に従って光照射前後のサンプルの色を測定した結果を基に、下記数2で規定することができる。色差が大きいほど、色劣化が生じていることを示し、色差が1.0未満であれば視覚上、色の違いを認識することはほとんどできない。

【0090】

【数 2】

$$\Delta E = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2}$$

ここで、 $\Delta E$ は色差、 $\Delta L^*$ 及び $\Delta a^*$ と $\Delta b^*$ は、各々光照射前後の $L^*$ 及び $a^*$ と $b^*$ の差である。

【0091】〈耐光性〉各インクジェット記録用シートに、インクジェットプリンター（EPSON製、MJ-700V2C）でマゼンタインクのベタ印字を行った。これらのインクジェット記録用シートを、キセノンアーケフェードメーター、アトラス製Ci-35fを用い、ブラックパネル温度63℃、相対湿度65%RHの環境下で30時間の光照射した前後のマゼンタインク色の色差を測定した。色差の測定法は耐オゾン性試験に準ずる。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

実施例 及び 比較例	地肌 耐黄 変性 △b*	耐水性		耐ザ ン性 △E	耐光 性 △E
		目視 評価	残存率 D %		
実施例1	2.8	◎	84.4	10.0	7.0
実施例2	3.1	◎	82.2	10.5	7.7
実施例3	2.1	◎	80.1	7.7	5.4
実施例4	3.2	◎	85.5	14.4	10.2
実施例5	3.1	◎	85.0	12.3	8.6
実施例6	3.0	◎	85.1	11.1	7.9
実施例7	3.3	◎	83.0	8.1	5.7
実施例8	2.5	◎	88.1	6.4	4.7
実施例9	3.1	◎	84.0	7.9	5.5
実施例10	2.4	◎	92.1	6.5	4.6
実施例11	2.3	◎	93.3	6.6	4.6
実施例12	2.1	◎	95.3	5.8	4.1
実施例13	1.9	◎	96.4	6.0	4.2
実施例14	2.6	◎	95.1	6.7	4.9
実施例15	1.8	◎	97.3	4.8	3.4
比較例1	34.2	×	42.0	30.1	21.1
比較例2	23.9	△	60.0	27.7	19.4
比較例3	12.1	○	65.5	28.8	18.6
比較例4	14.5	△	60.0	23.3	16.3
比較例5	15.5	△	59.9	25.5	17.9
比較例6	32.2	×	49.0	15.1	10.6
比較例7	30.1	×	45.5	10.9	7.8
比較例8	24.4	×	55.5	12.2	8.8
比較例9	19.2	×	57.8	8.9	6.8

【0093】表1から明らかなように、実施例1～15の本発明におけるシクロアミロースを固定化したシリカを用いたインクジェット記録用シートでは、比較例に比べ地肌の耐黄変性、耐水性、耐オゾン性及び耐光性が何れも良好であった。特に、実施例1～3のインクジェット記録用シートにおいては、シクロアミロースによる変性率が最も高いシリカを用いた実施例3のインクジェット記録用シートが優れていた。実施例1及び4～6のインクジェット記録用シートにおいては、無機顔料の比表面積が最も高い実施例1のインクジェット記録用シートが優れていた。実施例7～9のインクジェット記録用シートにおいては、 $\beta$ -シクロアミロースによる変性比率の最も高いシリカを用いた実施例8のインクジェット記録用シートが優れていた。実施例10及び11のインクジェット記録用シートでは、シクロアミロースにマルトシル化シクロアミロースを用いたため、特にマルトシル化 $\beta$ -シクロアミロースの比率が高い実施例11のインクジェット記録用シートが良好であった。全実施例のインクジェット記録用シートの中で最も優れていたものは、カチオン化変性したマルトシル化 $\beta$ -シクロアミロースを用いた実施例11のインクジェット記録用シートであった。

ースを多く含む実施例 15 のインクジェット記録用シートであった。しかしながら、比較例 1 のインクジェット記録用シートでは、未処理のシリカを用いたため、地肌の耐黄変性、耐水性、耐オゾン性及び耐光性のいずれも劣った。また、比較例 2 及び 3 のインクジェット記録用シートでは、シクロアミロースにより変性されたシリカを用いたが、シクロアミロースによる変性率が低かったため、十分な改良がなされなかった。比較例 4 及び 5 のインクジェット記録用シートでは、シクロアミロースの固定化が行われたものの無機顔料の比表面積が低すぎたため、インク中の色素を十分に包接することができず、耐水性、耐オゾン性及び耐光性が劣った。比較例 6 及び 7 のインクジェット記録用シートでは、インク受理層塗被組成物中へ単にシクロアミロースを添加したのみであったため、耐オゾン性及び耐光性は改良されたものの、シリカの固体酸点は排除されていないことから地肌の耐黄変性は改良されず、また、耐水性試験では、色素がシクロアミロースに包接されたまま流出したため、インク

の滲み出し及び光学濃度の低下が見られた。比較例 8 及び 9 のインクジェット記録用シートにおいても、カチオン化されたシクロアミロースをインク受理層塗被組成物中に添加したのみであったため、比較例 6 及び 7 のインクジェット記録用シートに比べて耐オゾン性、耐光性が向上したものの、地肌の耐黄変性及び耐水性は改良されなかった。

#### 【0094】

【発明の効果】本発明によれば、インクジェット記録用シートのインク受理層が、主に無機顔料とバインダー樹脂からなるものであり、該無機顔料が、比表面積の特定比率以上にシクロアミロースを固定化したものであるため、シリカ表面の固体酸点が排除され、且つインク中の色素がシクロアミロースに強固に包接されることにより、地肌の耐黄変性、耐水性、耐オゾン性及び耐光性の優れたインクジェット記録用シートを得ることができる。